

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :

2 842 536

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

02 09199

(51) Int Cl<sup>7</sup> : C 25 D 17/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19.07.02.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 23.01.04 Bulletin 04/04.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-  
que et industriel — FR.

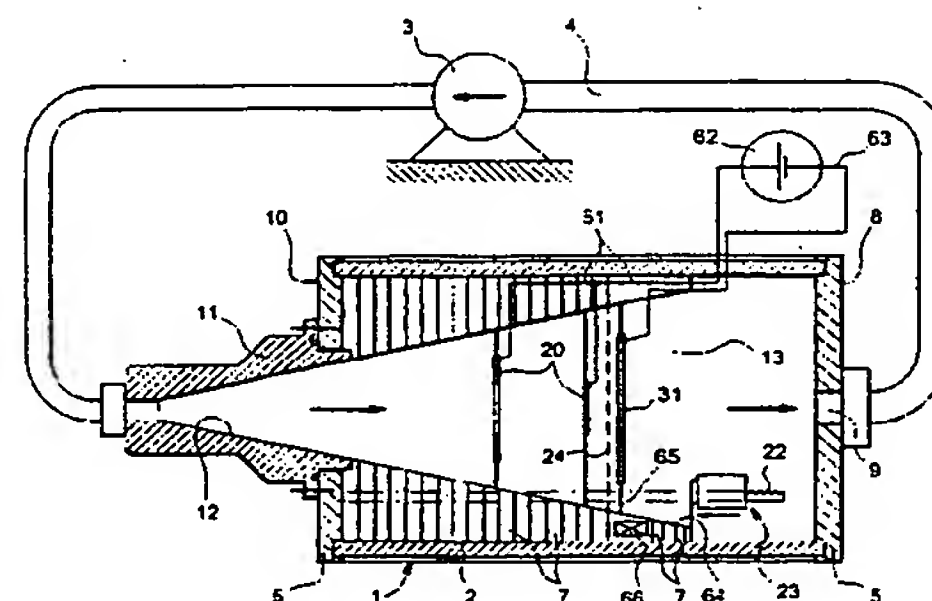
(72) Inventeur(s) : HENRY DAVID, LOCATELLI  
CHRISTEL, TERRIER THIERRY et BARROIS  
GERARD.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVATOME.

(54) REACTEUR ELECTROLYTIQUE.

(57) Un réacteur (2) électrolytique comporte un évidement  
conique (13) à travers lequel s'écoule l'électrolyte vers une  
pièce (31) à revêtir sous l'action d'une pompe établissant  
sur circulation forcée. Une polarisation de la pièce en catho-  
de est réalisée, face à une anode (20) coaxiale dans l'évi-  
dement (13). On a constaté que cette configuration menait  
à un bon écoulement de l'électrolyte devant la pièce, propi-  
ce à un dépôt à la fois accéléré et d'épaisseur uniforme de  
la matière de revêtement.



FR 2 842 536 - A1



## REACTEUR ELECTROLYTIQUE

## DESCRIPTION

Il sera ici traité d'un réacteur  
5 électrolytique, notamment dans une application de revêtement de surface d'une pièce prise comme électrode.

Le revêtement de pièces par voie  
électrolytique est une technique bien connue qui  
10 présente l'avantage d'être peu coûteuse tout en permettant de réaliser des dépôts épais de quelques dizaines de microns dans certains cas, par exemple pour le cuivre. De plus, la mise en œuvre de cette technique est simple. Elle est donc préférée à d'autres,  
15 notamment aux dépôts par pulvérisation ou par évaporation, dans des applications où une concurrence existe entre elles, comme la fabrication de pièces en micro-électronique et micromécanique.

Une formation satisfaisante du revêtement  
20 électrolytique n'est pourtant pas toujours assurée. Les défauts auxquels on peut assister sont une inégalité d'épaisseur sur la surface ou une lenteur excessive de la croissance du matériau déposé électrolytiquement. De plus, prévoir un procédé convenable, c'est-à-dire dont  
25 les paramètres donnent un résultat satisfaisant et reproductible pour l'application envisagée, est malaisé, et ces paramètres varient fortement avec l'application, ce qui est particulièrement regrettable pour les micro-systèmes, qui exigent des dépôts très  
30 dissemblables. Enfin, on souhaite parfois de soumettre le revêtement à un champ magnétique pour réaliser un

dépôt particulier avec une orientation magnétique préférentielle du matériau. Cela implique de placer un aimant autour de la cathode ou autour du réacteur, et donc de limiter la taille de celui-ci et en pratique de  
5 le rendre immobile la cathode pour éviter l'altération des caractéristiques magnétiques correspondantes du matériau.

On a été ainsi conduit à discerner les paramètres suivants comme essentiels pour obtenir un  
10 dépôt d'épaisseur homogène : l'électrolyte, et notamment sa conductivité ; la densité du courant en régime continu ou les paramètres de ses pulsations en régime pulsé ; la constitution géométrique du réacteur, notamment sa taille et sa forme, et les positions et  
15 les tailles relatives des électrodes ; enfin, les conditions d'agitation et de circulation de l'électrolyte près de la pièce à revêtir.

Les déplacements d'espèces chimiques dans l'électrolyte se font par migration, par diffusion ou  
20 par convection, qui dépendent respectivement de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, des différences de concentration dans l'électrolyte et de l'agitation du bain. Mais le phénomène prépondérant au lieu du revêtement est la diffusion. Une  
25 concentration homogène de la matière composant le revêtement dans l'électrolyte est donc nécessaire devant la surface à revêtir.

Un procédé connu pour promouvoir la circulation de l'électrolyte et son renouvellement  
30 devant la surface à revêtir consiste à déplacer une palette devant la surface à revêtir pour agiter

l'électrolyte. Un autre procédé consiste à faire circuler l'électrolyte dans un circuit au moyen d'une pompe, ce circuit passant devant la surface. Le document US 5 516 412 - A les illustre.

5 Ces procédés donnent souvent des résultats convenables mais, favorisant plutôt l'agitation turbulente du bain, ils ne conviennent pas à toutes les situations et des perfectionnements sont souhaités.

10 L'objet fondamental de l'invention est de régulariser l'écoulement de l'électrolyte, notamment devant la pièce à revêtir, et la polarisation électrique pour accroître l'uniformité et la vitesse de dépôt du revêtement.

15 Sous sa forme la plus générale, l'invention est ainsi relative à un réacteur électrolytique, caractérisé en ce qu'il comprend une chambre conique ouverte à deux extrémités opposées, un support d'une pièce à revêtir (cathode) et une contre-électrode (anode) disposées dans la chambre, respectivement vers 20 l'extrémité large et l'extrémité étroite, et un moyen de circulation d'électrolyte à travers la chambre de l'extrémité étroite à l'extrémité large.

25 L'épanouissement progressif, et amorcé bien en amont de celle-ci, de l'écoulement vers la pièce à revêtir contribue à cet objet.

Avantageusement, la chambre est composée de tranches empilées et d'une armature de maintien et de serrage des tranches, ce qui confère au réacteur des propriétés de modularité très utiles quand on 30 l'applique à d'autres pièces ayant des dimensions différentes et nécessitant des paramètres géométriques

de dépôt différents. Cette modularité est accrue si l'une au moins des tranches contient une empreinte pour y loger l'anode ou son support, car il devient possible d'ajuster la position de l'anode ou de changer la forme de celle-ci. Il est préférable qu'un grand nombre des tranches possède cette propriété. La modularité peut être exploitée pour adapter le dispositif à une pièce à revêtir ayant une forme ou une superficie déterminée, ou encore pour modifier la répartition des lignes de courant menant à la pièce (ce qu'on appelle l'"effet diaphragme" décrit plus loin). Dans le premier cas, on ajoutera ou enlèvera des tranches 7 en amont de la pièce ; dans le second cas, en aval.

On préconise que la chambre conique ait un angle d'ouverture inférieur à  $20^\circ$  et régulier, et plus encore inférieur à  $14^\circ$  ; que la circulation de l'électrolyte soit coaxiale à la chambre conique dans une cuve contenant ladite chambre, et que le dispositif comprenne un circuit d'électrolyte se bouclant sur la cuve ; et encore que le circuit d'électrolyte se raccorde à l'extrémité étroite de la chambre par une buse ayant une ouverture conique prolongeant la chambre ; toutes dispositions contribuant aussi à la régularité de l'écoulement.

Un autre perfectionnement concerne la cathode (la pièce à revêtir) et son support, car on souhaite que les moyens de fixation de la pièce sur le support ne perturbent que peu l'écoulement et ne forment notamment par de reliefs importants. La disposition qu'on propose à cette fin consiste à assurer la fixation de la pièce par les contacts

électrique mêmes qui la polarisent : alors, le support de la pièce à revêtir comporte des contacts électriques de polarisation cathodique de la pièce qui sont disposés autour du support et qui comprennent une

5 extrémité libre pressée sur la pièce, et une extrémité de connexion s'étendant sur une face du support opposée à la pièce. Une réalisation astucieuse se caractérise en ce que les extrémités de connexion des contacts électriques sont reliées à des branches flexibles d'un

10 connecteur en étoile, uni au support par un mécanisme à écartement variable, en ce que le support comprend des butées sur lesquelles les branches fléchissent, et les contacts électriques sont en forme de crochets recourbés se dressant sur les branches.

15 A cet endroit, l'écoulement est encore amélioré si la pièce à revêtir et son support dessinent une surface lisse commune, soit que le support de pièce comprenne un logement de pourtour et de profondeur ajustés à la pièce.

20 Enfin, la modularité est encore améliorée si elle concerne aussi le porte-cathode, soit que le support de la pièce soit monté amovible sur une armature délimitant la chambre conique.

Un aspect essentiel de l'invention reste

25 que la chambre conique, le support de la pièce à revêtir, la pièce elle-même, l'anode, et aussi de préférence les branchements du circuit de circulation de l'électrolyte à travers la chambre, sont coaxiaux pour atteindre le plus facilement les objectifs visés ;

30 les électrodes, anode et cathode, étant donc suspendues au centre de la chambre.



L'invention sera maintenant décrite plus complètement en liaison aux figures :

- la figure 1 est une vue globale du réacteur ;

5                   - la figure 2 illustre une tranche délimitant la chambre du réacteur, et des pièces adjacentes ;

- et les figures 3 et 4 illustrant deux états du porte-cathode.

10                   Passons maintenant à la description complète de l'invention par les figures. L'invention comprend une cuve 1 emplie d'électrolyte et contenant aussi une structure qui constitue le réacteur 2 proprement dit, c'est-à-dire le lieu où l'électrolyse  
15 s'effectue et le revêtement se forme. Une pompe 3 assure une circulation de l'électrolyte par un conduit 4 en boucle dont les extrémités se branchent sur des orifices opposés de la cuve 1 en établissant une circulation à travers le réacteur 2. La cuve 1 comprend  
20 des pieds 5 permettant de la poser sur une table ou une autre surface. Les pieds permettent aussi de pencher la cuve pour effectuer des opérations de vidange ou de maintenance. Le réacteur 2 est composé d'une série de tranches 7 empilées les unes sur ou contre les autres,  
25 dont les bords extérieurs sont uniformes. Les tranches 7, comprennent toutes un évidement central conique, et ces évidements pris en prolongement dessinent eux-mêmes un évidement conique 13 global (chambre) s'amenuisant d'un côté où le réacteur 2 est adjacent à un flanc de  
30 la cuve 1 et s'épanouissant vers le flanc opposé de la cuve 1, sans cependant arriver jusqu'à lui. Ce deuxième

flanc 8 porte un orifice 9 par lequel l'électrolyte est aspiré dans le conduit 4, alors que le flanc 10 dont il a été question auparavant porte une buse d'injection 11 à travers laquelle l'électrolyte est envoyé dans le réacteur 2 ; la buse 11 comprend aussi un évidement 12 conique s'ajustant à l'évidement conique 13 du réacteur 2.

Les tranches 7 sont sensiblement carrées tout en comprenant quelques entailles comme le montre celle qui est représentée complètement à la figure 2. Une de ces entailles est triangulaire, porte la référence 18 et permet au technicien de placer convenablement les tranches 7 dans la cuve 1, en ajustant l'entaille 18 sur une glissière 21 placée sur le fond de la cuve 1. Deux autres entailles 19 affectent les flancs opposés des tranches 7 et permettent de les faire coulisser sur des crémaillères 22 fixées aux parois de la cuve 1 et sur lesquelles coulisser, en engrenant, un chariot de blocage 23 qui comprime l'empilement des tranches 7 du réacteur 2. La tranche 7 représentée ici est destinée à la fixation d'une anode 20 dont seule la silhouette est représentée ici et qui peut être un disque, une couronne, une grille ou toute autre structure selon les distributions des lignes de courant électrique et d'écoulement de l'électrolyte qu'on veut voir s'établir. Une anode 20 pleine peut réduire à l'excès l'écoulement au centre, et une anode 20 en couronne peut concentrer le dépôt de matière devant elle, c'est-à-dire près de la périphérie de la pièce à revêtir. Une disposition intéressante pourra alors consister en une pluralité d'anodes 20



concentriques, s'étendant à des rayons différents et placées sur des tranches 7 diverses du réacteur 2, ce qu'illustre la figure 1. Si plusieurs anodes 20 sont employées à la fois, elles pourront être polarisées  
5 indépendamment afin d'appliquer des courants différents sur chacune d'elles et compenser ainsi d'éventuels effets de bord sur la cathode.

La capture des bulles éventuellement présentes dans l'électrolyte (comme hydrogène généré  
10 par la réaction électrochimique) - peut être obtenu avec une grille de diffusion 24 sans propriétés électriques placée devant la cathode.

Quelle que soit la configuration retenue, l'anode 20 est logée dans la tranche 7 qui lui est  
15 affectée par des bras 25 enfoncés dans des encoches 26 verticales opposées de la tranche 7. Le bras 25 supérieur contient un conducteur de l'électricité 61 et finit sur un connecteur 27 enfoncé dans un creux 28 de la tranche 7. La tranche 7 comprend encore des perçages  
20 29 à mi-hauteur, de direction horizontale et qui reçoivent des broches 60 interdisant à l'anode 20 de pivoter. Le connecteur 27 reçoit un fil 61 menant à la borne positive d'un générateur 62 à courant continu illustré à la figure 1 ; le fil 61 est gainé pour toute  
25 sa longueur plongée dans la cuve, sauf à l'extrémité engagée dans le connecteur 27.

Se reportant à la figure 3, des détails du porte-cathode 30 (support de la pièce) apparaissent. On sait que c'est la pièce elle-même dont la surface est à  
30 revêtir qui fait office de cathode dans les procédés de revêtement électrolytique. La pièce est ici une

plaquette 31 mince posée sur un substrat 32 qui comprend un logement antérieur 33 dont l'étendue et la profondeur sont adaptées à celle de la plaquette 31, de manière qu'elle puisse s'y loger substantiellement sans jeu et sans former de saillie ni de creux. Une telle disposition égalise l'écoulement de l'électrolyte devant le porte-cathode 30 et la plaquette 31. Le substrat 32 comprend aussi un logement postérieur 34 à gradin circulaire 35 dans lequel s'étend une étoile 36 mécanique, formée d'un moyeu central d'où se détachent des bras 37 rayonnants dont les extrémités s'appuient sur le gradin 35. Les bras 37 portent des contacts électriques 38, gainés afin d'assurer l'isolation électrique vis-à-vis de l'électrolyte, et qui s'étendent d'abord obliquement à travers des entailles 39 ménagées à la périphérie du substrat 32, puis vers l'avant avant de se recourber en un demi-tour et de finir par des embouts isolants électriquement 40, préférentiellement en forme de ventouse et permettant d'isoler électriquement l'amenée de courant de l'électrolyte sur la plaquette 31. Ainsi, les contacts électriques 38 assurent non seulement une connexion électrique avec la plaquette 31 mais une fixation mécanique en la maintenant dans le logement 33.

L'étoile 36 porte une vis 41 qui y est retenue à une position constante et dont la rotation dans un taraudage 42 de la face postérieure du substrat 32 produit une élévation ou un enfoncement de la tête et donc une flexion de l'étoile 36 par l'appui des bras 37 sur le gradin 35. Cette flexion est rendue possible par des affaiblissements 43 de la section des bras 37

qui forment des points d'articulation. L'agencement est tel que, comme le montre la figure 4, l'enfoncement de la vis 41 et la flexion des bras 37 de l'étoile 36 produit un basculement des contacts électriques 38 qui  
5 soulève les extrémités 40 de la plaquette 31 et les déplace vers l'extérieur, en s'écartant de la plaquette 31 qui peut donc être enlevée ou remplacée.

Les contacts électriques 38 peuvent être en nombre réglable s'ils sont encastrés dans les bras 37  
10 par des liaisons séparables et notamment élastiques. Ils peuvent ainsi comprendre un bouton 44 déformable enfoncé à travers des perçages des bras 37 pour s'y maintenir à une position constante tout en établissant le contact électrique avec des fils électriques 46  
15 noyés dans les bras 37. Les fils électriques 46 se raccordent par une roue conductrice 47 à un fil de connexion commun 63 menant à la borne négative du générateur 62. La modification du nombre de contacts électriques 38 permet elle aussi d'ajuster la  
20 circulation du courant électrique et l'écoulement de l'électrolyte dans et devant la plaquette 31.

Le porte-cathode 30 est retenu dans une armature 64 par des bras 65 semblables à ceux (25) de l'anode 20.

25 Les contacts électriques 38 sont, comme les fils électriques 61 et 63, gainés où l'électrolyte les baigne.

Par la liberté d'aménagement qu'il autorise, surtout avec la division du réacteur 2 en  
30 tranches 7, le dispositif proposé ici permet d'ajuster finement les caractéristiques hydrodynamiques et

électriques du procédé et donc de parvenir plus aisément à un revêtement satisfaisant sur la plaquette 31. Il est possible non seulement de modifier facilement le nombre et la disposition des électrodes, 5 mais aussi la longueur et la section de l'évidement conique 13 en choisissant une partie seulement de toutes les tranches 7 disponibles. On peut créer un effet "diaphragme" plus ou moins prononcé au niveau de la cathode, par enlèvement ou ajout du nombre voulu de 10 tranches 7. Cet effet se caractérise par le fait qu'il est possible de limiter les lignes de courant sur les bords de la cathode et de les concentrer dans sa partie centrale.

Il sera d'autant plus prononcé que le 15 rapport entre le diamètre en sortie du cône et le diamètre du substrat à revêtir (la plaquette 31) diminuera. On fait varier ce rapport en enlevant ou en ajoutant des tranches 7.

Naturellement et dans la plupart des cas, 20 le dépôt électrolytique se fait en forme de cuvette avec plus de matière sur les bords qu'au centre. Créer un défaut de matière sur les bords permet d'aplanir le profil et de tendre vers un profil plat et donc d'améliorer l'homogénéité du dépôt.

25 Quand le dispositif a une configuration donnée pour une taille de substrat à revêtir donnée, pour traiter un substrat de taille inférieure, on adapte le porte-cathode 30 et on peut enlever des tranches 7 jusqu'à obtenir l'effet désiré :

30 - effet diaphragme à petite ouverture du cône ;

- écoulement normal à grande ouverture du cône.

De même, pour obtenir un effet diaphragme sur un substrat plus grand, on ajoute des tranches.

5           La compression de l'empilement est maintenue par le chariot 23 mobile sur les crémaillères 22.

          L'ouverture faible (environ 20° ou moins, et de préférence environ 14° ou moins) de conicité de  
10 l'évidement 13 permet une grande régularité de l'écoulement, qui est encore accrue si les irrégularités géométriques sont réduites et surtout si la surface de l'évidement 13 est bien lisse : les  
turbulences de l'écoulement sont alors presque  
15 inexistantes.

On doit ajouter qu'une fixation de la plaquette 31 par une aspiration sur le porte-cathode 30 reste possible.

          Enfin, des aimants 66 de polarisation  
20 magnétique de la plaquette 31 peuvent facilement être logés dans l'armature 64, dans le porte-cathode 30 ou autour du réacteur 2 à condition de les placer, de telle manière qu'ils orientent magnétiquement le matériau déposé sur la plaquette 31.

25           Il est convenable de remplacer la buse 11 unitaire par un empilement de tranches 7 amovibles composant une buse réglable.

          En jouant sur la vitesse d'injection de l'électrolyte, les conditions de l'écoulement sont  
30 modifiées, ainsi que le flux d'électrolyte sur la plaquette 31.

L'homme du métier choisira la cuve 1, le réacteur 2, etc. en matériaux isolants électriques, inertes chimiquement, hydrophiles et ayant une bonne tenue mécanique.

5                   Un bac de rétention d'électrolyte peut être placé sur le conduit 4 en aval de la pompe pour ajuster le niveau de l'électrolyte dans la cuve 1, notamment quand le réacteur 2 est changé en ajoutant ou enlevant des tranches 7, pour vidanger la cuve 1 ou l'emplir de  
10 nouveau. Des vannes menant à la buse 11 et au bac de rétention sont commutées pour permettre à l'électrolyte de s'écouler librement dans la cuve 1, ou pour refouler l'électrolyte dans le bac, ou pour permettre l'écoulement normal en circuit fermé dans le conduit 4.

15



## REVENDICATIONS

1) Réacteur électrolytique, caractérisé en ce qu'il comprend une chambre conique (13) ouverte à  
5 deux extrémités opposées, un support (30) d'une pièce à revêtir et une anode (20) disposés dans la chambre, respectivement vers l'extrémité large et l'extrémité étroite, et un moyen de circulation d'électrolyte à travers la chambre de l'extrémité étroite à l'extrémité  
10 large.

2) Réacteur électrolytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chambre est composée de tranches (7) empilées et amovibles et d'une armature (22, 23) de maintien et de serrage des  
15 tranches.

3) Réacteur électrolytique selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'une au moins des tranches contient une empreinte (26, 28, 29) au moins de logement de portions de support de l'anode.

20 4) Réacteur électrolytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la chambre conique a un angle d'ouverture inférieur à 20° et régulier.

5) Réacteur électrolytique selon la revendication 4 caractérisé en ce que la circulation de l'électrolytique est coaxiale à la chambre conique dans une cuve (1) contenant ladite chambre, et en ce qu'il comprend un circuit d'électrolyte se bouclant sur la cuve.

30 6) Réacteur électrolytique selon la revendication 5, caractérisé en ce que le circuit

d'électrolyte se raccorde à l'extrémité étroite de la chambre par une buse (11) ayant une ouverture conique prolongeant la chambre.

7) Réacteur électrolytique selon l'une  
5 quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le support (30) de la pièce à revêtir comporte des contacts électriques (38) de polarisation cathodique de la pièce qui sont disposés autour du support, comprennent une extrémité libre (40) pressée sur la  
10 pièce (31), et une extrémité de connexion (44) s'étendant sur une face du support opposée à la pièce.

8) Réacteur électrolytique selon la revendication 7, caractérisé en ce que les extrémités de connexion des contacts électriques sont reliés à des  
15 branches (37) flexibles d'un connecteur en étoile (36), uni au support (30) par un mécanisme (41) à écartement variable, en ce que le support comprend des butées (35) sur lesquelles les branches fléchissent, et les contacts électriques sont en forme de crochets  
20 recourbés se dressant sur les branches.

9) Réacteur électrolytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support (30) de pièce (31) comprend un logement de pourtour et de profondeur ajustés à la  
25 pièce (31).

10) Réacteur électrolytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le support de la pièce est monté amovible sur une armature (64) délimitant la chambre conique.

30 11) Réacteur électrolytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé

en ce que la chambre conique, le support de la pièce à revêtir, la pièce elle-même et l'anode sont coaxiaux.

12) Réacteur électrolytique selon les revendications 2 et 6, caractérisé en ce que la buse  
5 (11) est aussi composée de tranches empilées et amovibles.

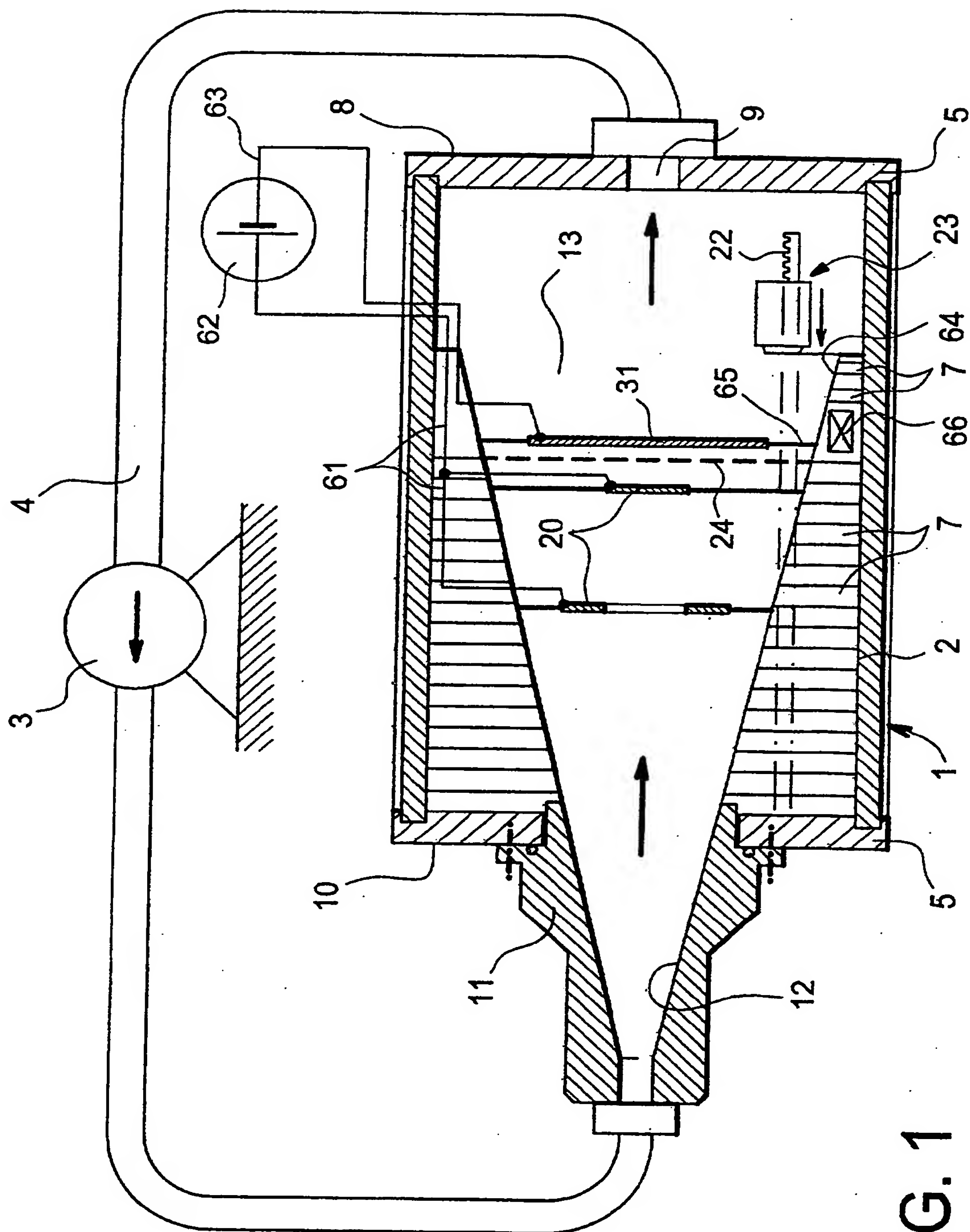


FIG. 1



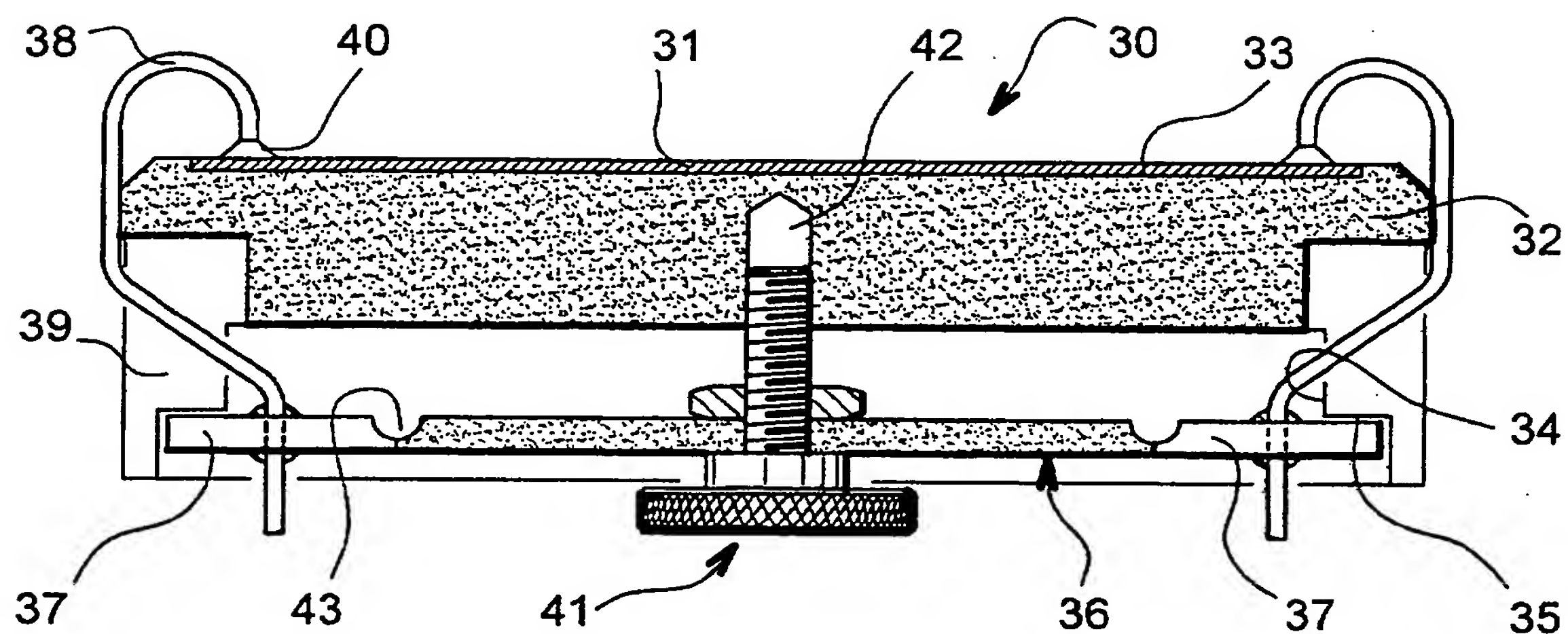


FIG. 3

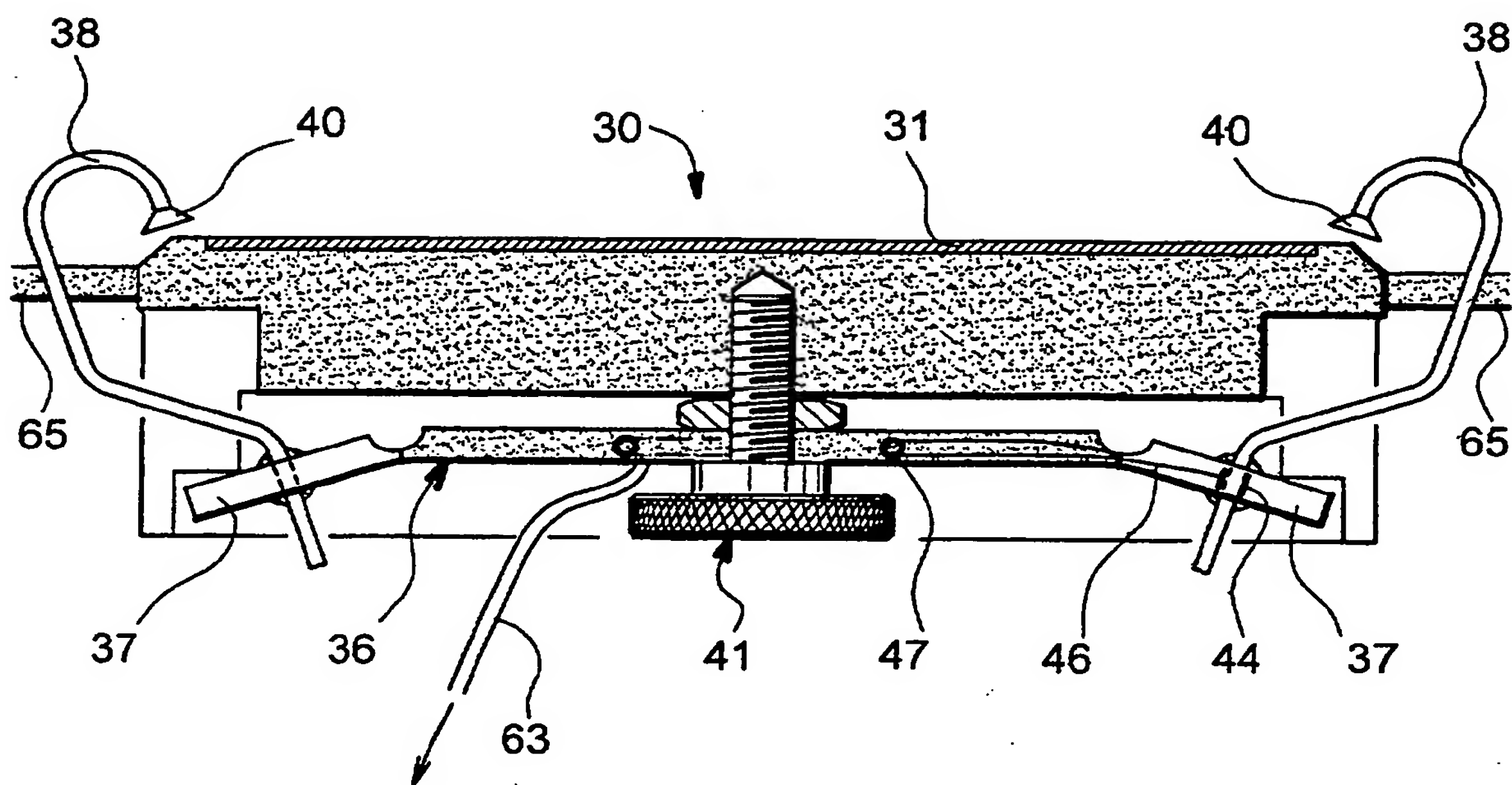


FIG. 4





établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**N° d'enregistrement  
national**

FA 621584  
FR 0209199

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0209199 FA 621584**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15-04-2003  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| JP 2000034599 A                                 | 02-02-2000             | JP 3343077 B2                           | 11-11-2002             |

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82